

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) **2 663 296** (13) C1

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
(51) МПК  
[G01T 1/11 \(2006.01\)](#)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 17.08.2018)

(21)(22) Заявка: [2017123483](#), 03.07.2017(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.07.2017Дата регистрации:  
03.08.2018Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 03.07.2017(45) Опубликовано: [03.08.2018](#) Бюл. № [22](#)(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2264634 C1, 20.11.2005. RU  
2149426 C1, 20.05.2000. US 9268030 B2,  
23.02.2016.Адрес для переписки:  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
УрФУ, Центр интеллектуальной  
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Шульгин Борис Владимирович (RU),  
МАМЫТБЕКОВ Жайлоо Кыдырович  
(KG),  
Сарычев Максим Николаевич (RU),  
КИДИБАЕВ Мустафа Мусаевич (KG),  
Иванов Владимир Юрьевич (RU),  
Черепанов Александр Николаевич (RU),  
МАМЫТБЕКОВ Уланбек Кыдырович  
(KG)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина" (УрФУ) (RU)

## (54) ТЕРМОЛЮМИНОФОР

(57) Реферат:

Изобретение относится к области низкотемпературной дозиметрии рентгеновского, а также смешанного электронного и гамма-излучения с использованием термолюминесцентных датчиков – термолюминофоров. Предложен термолюминофор на основе фторида натрия, который дополнительно содержит фторид лития и фторид скандия и имеет состав (мол.% по шихте): фторид скандия 0,08-0,75, фторид лития 0,001-0,05, фторид натрия остальное. Технический результат: предлагаемый термолюминофор обладает достаточно интенсивным рабочим пиком ТСЛ при 24 К как при воздействии рентгеновского, так и смешанного электронного и гамма-излучения, что требует энергетически менее затратного нагрева термолюминофора, всего до 50-55 К, и сокращает время считывания дозиметрической информации. Предложенный термолюминофор обладает спектром свечения, доминирующим в оранжево-красной области, что позволяет применять его для создания дозиметрических систем космического базирования с компактной фотодиодной PIN-регистрацией. 1 ил., 3 пр.

Изобретение относится к области дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения с применением термолюминесцентных датчиков – термолюминофоров, в том числе к

низкотемпературной дозиметрии. Предлагаемый термолуминофор может быть использован для определения доз космической радиации, а также для определения дозозатрат элементов и устройств космического базирования, например, для определения дозозатрат солнечных батарей или других элементов космических устройств (например, станций или спутников), работающих в открытом космосе и подверженных действию космической радиации. Кроме того, изобретение может быть использовано при работе с высокотемпературными сверхпроводниками в наземных условиях.

Известен термолуминофор на основе фтористого кальция (В.И. Иванов. Курс дозиметрии. М.: Атомиздат. 1970. 320 с.) для дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения, для которого кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ) имеют три рабочих максимума при 70-100, 150-190 и 250-300°C. Известный термолуминофор пригоден для регистрации экспозиционных доз рентгеновского и гамма-излучения от 1 мР до 5000 Р с погрешностью  $\pm 2\%$ . Однако известный термолуминофор набирает информацию о дозе облучения при комнатной температуре. Использование термолуминофора на основе фтористого кальция для определения дозовой нагрузки на объекты облучения при температуре открытого космоса, в частности, при 4-8 К неизвестно.

Известен термолуминофор на основе фторида кальция, активированного марганцем (Иванов В.И. Курс дозиметрии. М.: Атомиздат. 1970. 320 с.) для дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения. Известный термолуминофор (с максимумом спектра свечения при 500 нм) имеет максимум ТСЛ при 260°C (533 К). Однако известный термолуминофор  $\text{CaF}_2\text{-Mn}$ , используемый для персональной дозиметрии, набирает информацию о дозе облучения при комнатной температуре. О возможности применения известного термолуминофора  $\text{CaF}_2\text{-Mn}$  для определения дозовой нагрузки на объекты облучения, находящиеся в космическом пространстве при температуре от 4-8 К до 50 К, неизвестно.

Известен термолуминофор  $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$  для дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения, который имеет кривую ТСЛ с одним максимумом при 80-100°C (Иванов В.И. Курс дозиметрии. М.: Атомиздат. 1970. 320 с.). Диапазон измеряемых поглощенных доз рентгеновского и гамма-излучения до 100 Гр. Однако известный термолуминофор набирает информацию о дозовых нагрузках на объекты, облучаемые при комнатной температуре, что не дает оснований для целесообразности его использования при низких (<80 К) рабочих температурах облучения. О возможности применения известного термолуминофора  $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$  для определения дозовой нагрузки на объекты, подвергаемые воздействию космической радиации при температуре от 4-8 К до 50 К, неизвестно.

Известен термолуминофор для дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения на основе  $\text{LiF-Na}$  (Непомнящих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В. Центры окраски и люминесценция кристаллов  $\text{LiF}$ . Наука, Новосибирск, 1984, 112 с.), который имеет пик ТСЛ при 107-115 К, обусловленный разрушением дырочных  $\text{H}_A(\text{Na})$ -центров окраски. Однако рабочий термопик в кривых ТСЛ для известного термолуминофора расположен при недостаточно низкой температуре, а его интенсивность и соответственно чувствительность термолуминесцентного датчика невелики. О возможности применения известного термолуминофора  $\text{LiF-Na}$  для определения дозовой нагрузки на объекты облучения, функционирующие в космическом пространстве при температуре от 4-8 К до 50 К, неизвестно.

Известен термолуминофор на основе  $\text{LiF-Mg, Ti}$  (ДТГ-4) (Непомнящих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В. Центры окраски и люминесценция кристаллов  $\text{LiF}$ . Наука, Новосибирск, 1984, 112 с.), пригодный для дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения. Такой термолуминофор имеет пик ТСЛ при 140 К. Однако рабочий пик известного термолуминофора расположен при недостаточно низкой температуре, требуемой для решения задач низкотемпературной дозиметрии. О возможности применения известного термолуминофора  $\text{LiF-Na}$  для определения дозовой нагрузки на объекты облучения, функционирующие в космическом пространстве при температуре от 4-8 К до 50 К, неизвестно.

Известен термолуминофор на основе кристаллов  $\text{NaF}$  (А. Tomita, T. Takeyasu, Y. Fukuda. Radiation Protection Dosimetry. Vol. 65, N 1-4, pp. 405-408 (1996)) для регистрации рентгеновского и гамма-излучения. Известный термолуминофор имеет пики ТСЛ при температурах 110, 130, 165, 185, 230, 315, 340, 400, 435 и 585 К. Однако самый низкотемпературный рабочий пик термолуминофора при температуре 110 К расположен при недостаточно низкой температуре, требуемой для решения задач низкотемпературной дозиметрии. О возможности применения известного

термолуминофора NaF для определения дозовой нагрузки, действующей на объекты облучения, функционирующие в космическом пространстве при температуре от 4-8 К до 50 К, неизвестно.

Известны термолуминофоры и термоэкзоэмиссионные датчики на основе составов NaF:Li и NaF:Li, Cu (Zh K Mamitbekov, A N Tcherepanov, A I Slesarev, M M Kidibaev, Q Shi, K V Ivanovskikh, V Yu Ivanov, A A Egamberdieva and B V Shulgin. Thermally stimulated processes in Li and Cu doped alkali fluorides irradiated with electron beams of ultra-high dose. 5<sup>th</sup> International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects 2016. IOP Publishing. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 830 (2017) 012143. Doi:10.1088/1742-6596/830/1/012143). Известные составы NaF:Li, NaF:Li, Cu обладают основными рабочими пиками ТСЛ при температурах от 100°C и выше. Пики ТСЛ при температурах, близких к температуре жидкого гелия, в вышеуказанной работе не измерялись и не описаны.

Известен термолуминофор на основе кристаллов NaF - Sc. (А.И. Слесарев, Ж.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, А.Н. Черепанов, Ши Циуфен, А.О. Окенов и др. Влияние дозы электронного облучения на термоактивационные процессы в кристаллах NaF - Sc. Проблемы спектроскопии и спектрометрии: вузовско-академический сборник научных трудов. - Вып. 35. с. 19-23. - Екатеринбург: УрФУ, 2016. - 168 с.). Известный термолуминофор имеет пики ТСЛ при температурах 99, 143 и 181°C. Однако известный термолуминофор набирает информацию о дозовых нагрузках на объекты, облучаемые при комнатной температуре. Сведений о возможном применении этого термолуминофора для низкотемпературной дозиметрии, в указанной статье не имеется, какие-либо сведения о низкотемпературных пиках термостимулированной люминесценции этого состава в статье отсутствуют.

Известен термолуминофор на основе фторида лития LiF-Mg (ТЛД-100) (Cooke D.W., Rhodes J.F. J. Appl. Phys 1981, v. 52(6), p. 4244-4247) для регистрации рентгеновского и гамма-излучения, который имеет низкотемпературные пики термолуминесценции при 20, 40, 60 и 138 К. Однако интенсивность этих низкотемпературных пиков невысока, их использование неэффективно для низкотемпературной дозиметрии. Кроме того, известный термолуминофор обладает синим спектром свечения и не пригоден для разработки устройств, использующих в качестве фотосенсорных датчиков компактные PIN-фотодиоды, чувствительные в оранжево-красной и инфракрасной областях спектра.

Наиболее близким по составу к заявляемому термолуминофору является термолуминофор (по патенту РФ №2264634 С на изобретение «шихта для получения термолуминофора»; заявка №2004108644/28 от 23.03.2004, опубл. 20.11. 2005. Бюл. №32; авторы Б.В. Шульгин, Т.С. Королева, А.Н. Черепанов, М.М. Кидибаев), синтезируемый по методу Киропулоса из известной «шихты для получения термолуминофора», содержащей фторид натрия, хлорид скандия и дополнительно содержащей углекислый натрий при соотношении компонентов, мол. %: хлористый скандий 0,1-0,6; углекислый натрий 0,003-0,001; фторид натрия остальное. Известный термолуминофор имеет повышенную чувствительность в области низких температур, обладает пиками ТСЛ с максимумами при 50 и 80 К. Спектр свечения термолуминофора имеет два характерных максимума: один при 400-415 нм (обусловлен электронно-дырочными дефектами решетки) и при 600 нм (обусловлен примесью скандия).

Однако для известного, выбранного в качестве прототипа термолуминофора, содержащего фторид натрия и скандия в виде хлорида, а также дополнительно содержащего углекислый натрий, пики ТСЛ, измеренные в области 30-150 К, имеют максимумы при 50 и 80 К. Это сужает область применения термолуминофора. В частности, поскольку имеющиеся пики ТСЛ являются недостаточно низкотемпературными, известные термолуминофоры не могут быть использованы в условиях космического базирования (при температуре пиков ТСЛ 24 К).

Техническая проблема, решаемая в настоящем изобретении, связана с разработкой термолуминофора, для которого температура рабочего пика ТСЛ ниже 25 К. Такой термолуминофор обеспечивает функционирование и считывание дозиметрической информации при температурах, близких к температуре жидкого гелия, что уменьшает время считывания дозиметрической информации и энергозатраты на работу дозиметрического тракта.

Предлагаемый в соответствии с решаемой технической проблемой термолуминофор имеет состав (мол %): фторид скандия 0,08-0,75, фторид лития 0,001-0,05, фторид натрия - остальное. Температура рабочего пика ТСЛ

предлагаемого термолуминофора не превышает 24 К, то есть для считывания дозиметрической информации требуется нагрев термолуминофора всего до 50-55 К.

Технический результат: низкая, близкая к гелиевой температура рабочего пика ТСЛ (24 К) термолуминофора, сокращение времени считывания дозиметрической информации, а также возможность создания на основе предлагаемого термолуминофора компактных ТСЛ-датчиков. Действительно, предлагаемый термолуминофор обладает достаточно интенсивной ТСЛ в области 5-60 К с рабочим пиком ТСЛ при 24 К. Максимумы свечения ТСЛ предлагаемого термолуминофора расположены в основном в оранжево-красной области спектра: при 600 и 660-670 нм (свечение, обусловленное примесью скандия, а также свечение, обусловленное  $F_2$  - центрами окраски, связанных, судя по спектру, с примесной фракцией фторида лития). Спектр свечения предложенного термолуминофора с максимумом в оранжево-красной области, позволяет его использовать для создания компактных термолуминесцентных датчиков космического базирования с фотодиодной PIN-регистрацией (сенсорные PIN-структуры характеризуются повышенной чувствительностью в оранжево-красном и инфракрасном диапазонах спектра).

Примеры кривых ТСЛ для различных составов  $NaF:Li$ ,  $Sc$  (Примеры 1 и 2), а также для состава  $NaF:U$ ,  $Cu$  (Пример 3) приведены на фигуре.

Пример 1. Термолуминофор на основе фторида натрия имеет состав (мол. % по шихте): фторид скандия 0,75, фторид лития 0,05, фторид натрия остальное. Кристаллический образец термолуминофора (размером 5\*5\*1 мм) выкалывали из кристаллической були, выращенной по методу Киропулоса, и закрепляли вертикально в криопальце установки для измерения ТСЛ. Для охлаждения образца термолуминофора до температуры 8 К использовали оптический криостат с системой охлаждения, работающей по замкнутому циклу Гиффорда - Мак-Магона. Термолуминофор при температуре 8 К был облучен рентгеновским излучением, доза 1 кГр (флюенс  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ). Регистрация кривых ТСЛ выполнена в интегральном режиме в диапазоне длин волн от ультрафиолетовых (от 200 нм, - кварцевые входные окна криостата позволяли это делать) до красных, - до 650 нм с использованием ФЭУ-130 при линейном нагреве со скоростью 6 К/мин в диапазоне температур 8-370 К.

Кривые ТСЛ термолуминофора  $NaF-Li$ ,  $Sc$  приведены на фигуре в виде сплошной линии. Основной пик ТСЛ термолуминофора расположен при температуре 184 К, однако, в области низких температур на кривых ТСЛ имеется достаточно интенсивный низкотемпературный рабочий пик при 24 К, детали которого для области температур 8-35 К показаны на вставке на Фиг. Для предложенного термолуминофора спектр свечения доминирует в оранжево-красной области при 600 и 660-670 нм, что позволяет применять предложенный термолуминофор для создания дозиметрических систем космического базирования с компактной фотодиодной PIN-регистрацией.

Пример 2. Термолуминофор на основе фторида  $NaF$  имеет состав (мол. % по шихте): фторид скандия 0,75, фторид лития 0,08, фторид натрия остальное. Кристаллический образец термолуминофора  $NaF-Li$ ,  $Sc$  размером 5\*5\*1 мм, закрепляли вертикально в криопальце установки для измерения ТСЛ. Для охлаждения образца до температуры 8 К использовался оптический криостат с системой охлаждения, работающей по замкнутому циклу Гиффорда - Мак-Магона. Термолуминофор при температуре 8 К был облучен рентгеновским излучением, доза 5 кГр (флюенс  $1,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ). Регистрация кривых ТСЛ, как и в Примере 1, выполнена в интегральном режиме в диапазоне длин волн 200-650 нм с использованием ФЭУ-130 при линейном нагреве со скоростью 6 К/мин в диапазоне температур 8-370 К. Кривые ТСЛ термолуминофора  $NaF-Li$ ,  $Sc$  (состав в мол. % по шихте: фторид скандия 0,75, фторид лития 0,08) для дозы 5 кГр идентичны приведенным ранее кривым ТСЛ термолуминофора (имеющего состав (мол. % по шихте): фторид скандия 0,75, при содержании фторида лития 0,05); полученным для дозы 1 кГр. Основной пик ТСЛ термолуминофора расположен при температуре 184 К, в области низких температур на кривых ТСЛ имеется достаточно интенсивный низкотемпературный рабочий пик при 24 К.

Диапазон измеряемых доз предлагаемого термолуминофора путем дополнительных измерений определен в области 0,1-10 кГр (флюенс  $3 \cdot 10^{11}$ - $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) и выше.

Пример 3. Термолуминофор  $NaF-U$ ,  $Cu$  имеет состав (мол % в шихте): примесь урана  $U$  - 0,1 примесь меди  $Cu$  - 0,3, фторид натрия - остальное. Термолуминофор  $NaF-U$ ,  $Cu$  указанного состава (выращенный из шихты по методу Киропулоса)

размером 5\*5\*1 мм был закреплен вертикально в криопальце установки для измерения ТСЛ, охлажден до 8 К, а затем облучен рентгеновским излучением, доза 1 кГр (флюенс  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ). Регистрация кривых ТСЛ выполнена (как и в Примерах 1 и 2) в интегральном режиме в диапазоне длин волн 200-650 нм с использованием ФЭУ-130 при линейном нагреве со скоростью 6 К/мин в диапазоне температур 8-370 К. Кривые ТСЛ термолуминофора NaF-U, Sc приведены на фигуре в виде пунктирной линии. Основной пик ТСЛ расположен при температуре 171 К, в области низких температур имеется пик ТСЛ при 60 К и очень слабый пик ТСЛ при 24 К, который в 2,5-3 раза уступает по интенсивности рабочему пику ТСЛ предлагаемого термолуминофора NaF-Li, Sc, т.е. приведенный в качестве примера (Пример 3) термолуминофор состава NaF-U, Sc не может служить адекватной заменой предлагаемому термолуминофору NaF-Li, Sc при решении задач низкотемпературной дозиметрии в области 8-35 К.

Дополнительным преимуществом предлагаемого термолуминофора на основе NaF-Li, Sc является возможность его использования для дозиметрии электронного и гамма-излучения, при регистрации которых в низкотемпературной области (8-30 К) также наблюдается рабочий пик ТСЛ при 24 К. Диапазон измеряемых доз указанной радиации для предлагаемого термолуминофора определен в области 0,1-10 кГр и выше.

#### Формула изобретения

Термолуминофор, содержащий фторид натрия и фторид скандия, отличающийся тем, что он дополнительно содержит фторид лития при следующем соотношении компонентов (мол. %):

фторид скандия	0,08-0,75
фторид лития	0,001-0,05
фторид натрия	остальное

## ТЕРМОЛЮМИНОФОР

